

DERWENT-ACC-NO: 2004-137635

DERWENT-WEEK: 200414

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Low dielectric constant ceramic composition for high frequency components, contains fire-proof oxide **filler and glass** composition containing boron trioxide, manganese oxide and oxide of lanthanides

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (1):

NOVELTY - Ceramic composition comprises 40-75 mass% of fire-proof oxide as **filler** and remaining **glass**. The **glass** composition contains boron trioxide (**B₂O₃**) (in mol%) (20-75), manganese oxide (MnO) (0-5) and oxide of lanthanides (**Ln₂O₃**) (20-75). The total amount of **Ln₂O₃**, **B₂O₃** and MnO is 60 mol% or more.

Title - TIX (1):

Low dielectric constant ceramic composition for high frequency components, contains fire-proof oxide **filler and glass** composition containing boron trioxide, manganese oxide and oxide of lanthanides

Standard Title Terms - TTX (1):

LOW DIELECTRIC CONSTANT CERAMIC COMPOSITION HIGH FREQUENCY COMPONENT CONTAIN FIRE PROOF OXIDE FILL **GLASS** COMPOSITION CONTAIN BORON MANGANESE OXIDE OXIDE

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-10437

(P2004-10437A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int.Cl.⁷

C04B 35/495

C04B 35/111

H01B 3/02

F I

C04B 35/00

H01B 3/02

C04B 35/10

J

A

D

テーマコード (参考)

4G030

5G303

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願2002-166892 (P2002-166892)

(22) 出願日

平成14年6月7日(2002.6.7)

(71) 出願人

391039896

株式会社住友金属エレクトロデバイス

山口県美祿市大嶺町東分字岩倉2701番
1

(74) 代理人

100083585

弁理士 穂上 照忠

(74) 代理人

100103481

弁理士 森 道雄

(72) 発明者

高田 隆裕

兵庫県尼崎市扶桑町1番8号

住友金属工業株式会社総合技

術研究所内

Fターム(参考) 4G030 AA07 AA08 AA11 AA13 AA14

AA25 AA35 AA36 AA37 BA09

5G303 AA01 AA02 AB05 AB15 CA03

CB01 CB02 CB15 CB18 CB30

(54) 【発明の名称】 高周波部品用低誘電率磁器組成物

(57) 【要約】

【課題】 高周波帯域での損失が小さい低温焼結が可能な低誘電率磁器組成物の提供。

【解決手段】 フィラーとなる耐火酸化物が40～75質量%で、残部のガラス相当部分の組成が、 Ln_2O_3 (Ln はランタノイド元素): 20～75モル%、 B_2O_3 : 20～75モル%および MnO : 0～5モル%で、かつ $Ln_2O_3 + B_2O_3 + MnO$ が60モル%以上である磁器組成物。とくに低温焼結を要する場合は、 Ln_2O_3 / B_2O_3 のモル比を1.0以下とするか、ガラス形成成分の MO (M はアルカリ土類金属元素)、 Al_2O_3 および SiO_2 のうちのいずれか二種以上を合わせて含有させる。

【選択図】 なし。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラスに耐火酸化物のフィラーを混在させた形態の焼結磁器組成物であって、フィラーの耐火酸化物が40～75質量%、残部ガラス部分の組成は、 Ln_2O_3 (Ln はランタノイド元素)：20～75モル%、 B_2O_3 ：20～75モル%および MnO ：0～5モル%で、かつ $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の量が60モル%以上であることを特徴とする高周波部品用低誘電率磁器組成物。

【請求項2】

ガラスに耐火酸化物のフィラーを混在させた形態の焼結磁器組成物であって、フィラーの耐火酸化物が40～75質量%で、ガラス部分に相当する残部は、その組成が Ln_2O_3 (Ln はランタノイド元素)：20～50モル%、 B_2O_3 ：30モル%を超え75モル%以下および MnO ：0～5モル%で、 $\text{Ln}_2\text{O}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$ のモル比が1.0未満、かつ $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の量が60モル%以上であることを特徴とする高周波部品用低誘電率磁器組成物。

【請求項3】

ガラスに耐火酸化物のフィラーを混在させた形態の焼結磁器組成物であって、フィラーの耐火酸化物が40～75質量%で、ガラス部分に相当する残部は、その組成が Ln_2O_3 (Ln はランタノイド元素)：30～68モル%、 B_2O_3 ：20～45モル%、および MnO ：0～5%で、 $\text{Ln}_2\text{O}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$ のモル比が1.0以上、かつ $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の量が60～90モル%であり、他の10モル%を超え40モル%未満にはガラス形成成分として MO (M はアルカリ土類金属元素)、 Al_2O_3 および SiO_2 のうちのいずれか二種以上が含有され、そのうちの一種はこれらガラス形成成分合計の70モル%を超えない範囲であることを特徴とする高周波部品用低誘電率磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、数GHzから数十GHzの高周波領域で使用する電子部品やモジュールに好適な誘電体の磁器組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、情報の高速大量伝達通信および移動体通信の発達にともない、基板上の集積回路あるいは基板に素子を内蔵したモジュールや電子部品においては、小型化、高密度化ばかりでなく、取り扱われる信号に数GHzさらにはそれ以上の帯域の周波数の利用が検討されている。これら基板あるいはモジュールや電子部品に使用される誘電体の磁器組成物に対しても、このような高周波帯域に適合した材料が要望されている。この磁器組成物に要求される性能は、十分な強度を有し、高周波帯域において比誘電率 ϵ_r が低いこと、誘電損失 $\tan \delta$ が小さいこと、さらには比誘電率の温度変化、もしくは共振周波数の温度変化が小さいことなどである。

【0003】

一般に、基板や電子部品などの比誘電率は、低いほど回路中の信号伝搬速度は速くなるので、高周波帯域用の磁器組成物の比誘電率 ϵ_r はできるだけ低いことが望ましい。そして信号伝達の上で損失は少なければ少ないほどよいので、誘電損失は小さく、すなわちQ値はできるだけ高くする必要がある。また、誘電体としての機能はたとえばフィルタや共振器などに利用されるが、その際に温度変化に対して安定な作動をさせるためには、共振周波数の温度係数 τ_f の絶対値はできるだけ小さいこと、すなわち温度依存性の少ないことも重要である。

【0004】

従来、集積回路用の磁器組成物多層基板としては、耐熱性や絶縁特性にすぐれ、耐電圧が高く誘電率が小さいアルミナが多く用いられ、回路の高密度化に伴い、グリーンシートに導体ペーストを印刷し、これを積層し一括して焼成する方法が発達してきた。アルミナの焼結温度は1500～1600℃と高いので、多層基板内部の回路形成用導電材料として

は、この温度にて焼結できるタングステンやモリブデン等の高融点金属が使用されている。

【0005】

しかしながら、回路に使用される周波数が高くなってくると、基板材料はアルミナよりも比誘電率の低いことが要望され、回路が微細化してくるにしたがい、用いられる導体も導電損失を小さくするため、より電気抵抗の低いものが必要となってくる。電気抵抗の低い金属導体にはAg、AuおよびCuがあるが、これらはいずれも融点が高くなく、同時焼成により多層基板を製造しようとするれば、磁器組成物はこれらの金属の融点より低い1000℃未満の温度で焼成できるものでなければならない。

【0006】

このような基板に対し、融点の低いガラスにアルミナなどの酸化物系耐火物をフィラーとして混入させた、低温焼結型磁器組成物が種々開発されている。通常ガラスはアルミナなど酸化物系耐火物に比べて誘電率が低い。したがってガラスを積層して多層基板とすることも考えられるが、ガラスは一般に誘電損失が大きく、焼成時軟化による形状変化が大で回路の所要寸法精度を得ることが困難であり、強度的にも不十分である。

【0007】

これに対し、ガラスにフィラーを混在させると、形状変化が小さく低い温度で緻密な組織と十分な強度のすぐれた磁器組成物が得られ、フィラーに誘電損失の小さいものを選べば、特性の良好な低温焼結型磁器組成物とすることができる。

【0008】

たとえば特公平3-53269号公報には、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系のガラスにフィラーとして Al_2O_3 を50～35質量%混入した800～1000℃で焼成する低温焼成磁器組成物基板の発明が開示されている。ただし、この発明では1MHzにおける損失しか示されておらず、数GHzを超える高周波域における特性は明らかでない。

【0009】

また、米国特許No. 6147019号には、50～75質量%の Al_2O_3 耐火物と、モル%で B_2O_3 ：50～67%、 CaO ：20～50%、 Ln_2O_3 （Lnは希土類元素）：2～15%、 M_2O （Mはアルカリ金属元素）：0～6%、 Al_2O_3 ：0～10%のガラスとを混合した、内部導体にAgを同時焼成して使用することのできる磁器組成物の発明が開示されている。

【0010】

しかしながら、基板あるいはモジュールや電子部品用の磁器組成物としては、採用される周波数帯域においてよりすぐれた性能のものが常に要求されており、とくに高周波帯域にて高性能の材料が要望されている。また、回路の精細化に伴い、基板としては平坦度がよく、高い寸法精度が要求され、これに対しては圧力を加えるか拘束しつつ焼成する方法が開発されているが、このような焼成方法にも適した磁器組成物であることが望ましい。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、Agなどの電気伝導度が高い導体を同時焼成できる低温焼結が可能な、比誘電率が低く高周波帯域での損失が小さく、かつ温度依存性の小さい低誘電率磁器組成物の提供にある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、焼成温度が1100℃以下で、できれば内部導体にAgを用いて同時焼成により多層基板が製造可能な、数GHzまたはそれ以上の高周波帯域で使用される、フィラーとガラスを混在させた低温焼結磁器組成物の性能を改善すべく種々検討をおこなった。

【0013】

このような磁器組成物の内部組織は、断面で見るとフィラーの各粒子の間隙がガラス状物

質で網目状に充填された形態となっている。フィラーに利用できる材料は限定されるので、より性能を向上させるには、ガラス状物質の特性を向上させる必要がある。そこでガラスとして用いる材料について、その組成変化による焼成に必要な温度、フィラーとの整合性、比誘電率、高周波における誘電損失および誘電率の温度依存性等を調査した。それらのうち誘電特性は、円柱状焼成試験片による両端短絡型誘電体共振器法（ハッキ・コールマン法）を用いて測定した。

【0014】

誘電損失の大小は一般にQ値の大小から判断され、このQ値は共振の強さにより求められる。しかしQ値は周波数依存性があり周波数に比例して低下する。一方、共振周波数は試験片の形状や組成により変化するので、磁器組成物の損失を共振周波数 f_0 とQの積 $f_0 Q$ 値の大小により相対評価することにした。

10

【0015】

種々のガラスの調査の中で、ランタノイド元素（Lnとして表す）の酸化物 Ln_2O_3 と B_2O_3 とを混合して得られる結晶を多く含むガラスが、とくに誘電損失の小さいことが見出された。このガラスには、その組成比により $LnBO_3$ 、 LnB_3O_6 、 Ln_3BO_3 、 $Ln_4B_2O_9$ などの結晶が現れるが、 $LnBO_3$ がもっとも損失が小さく、 $Ln_xB_yO_z$ として示される組成のうちの50モル%以上であることが好ましい。

【0016】

ガラスの組成は、 Ln_2O_3 と B_2O_3 の他、通常のガラスの成分であるアルカリ土類金属元素の酸化物、 SiO_2 、 Al_2O_3 などが含まれていてよいが、低損失であるためには Ln_2O_3 と B_2O_3 とがモル比にて少なくとも半分以上でなければならないこともわかった。

20

【0017】

しかし、 Ln_2O_3 と B_2O_3 との二成分の混合のみからなるガラスにて、誘電損失の低い組成にしようとするると熔融温度が上昇し、焼結に必要な焼成温度が高くなってしまい、焼成温度を高くできる用途には十分活用できるが、Agなど良電気伝導材を用いる磁器組成物には適用できなくなる。

【0018】

そこで、上述の低い誘電損失が実現される範囲で、ガラス形成の温度を950℃以下に低下させるための手段をさらに検討した結果、二つの方法があることがわかった。一つは、 Ln_2O_3/B_2O_3 のモル比を1.0未満とし Ln_2O_3 よりも B_2O_3 を過剰にすることである。それによって、他のガラス成分がなくても焼成温度を950℃以下に下げることができる。これは、 B_2O_3 の融点が低いことによると考えられる。

30

【0019】

もう一つはガラス形成成分を添加することである。これは、とくに Ln_2O_3/B_2O_3 のモル比が1.0以上のとき、ガラス形成の温度が高くなってしまいが、アルカリ土類金属元素の酸化物MO（MはMg、Ca、SrおよびBaのうちの一種以上を示す）、 Al_2O_3 および SiO_2 のガラス形成成分のうちの二種以上を、この Ln_2O_3 と B_2O_3 とに加えれば、誘電損失に大きな影響を与えることなく熔融温度を低下できることがわかってきた。

40

【0020】

また、このような組成の検討過程で、MnOの少量添加も焼成温度の低下に有効であることが見出された。これらガラス形成成分の添加は、少なければガラスとしての焼成温度を低下させることはできないが、多すぎると誘電損失が増大してくる。

【0021】

以上のようなガラスの組成検討結果に基づき、好ましいと考えられる組成の原料を溶解急冷してガラスフリットとし、これにフィラーとするアルミナなどの酸化物系耐火物の粉末を混ぜ、焼成して得られた磁器組成物について、その焼結に必要な温度、密度や強度などの焼結性、高周波における比誘電率、あるいは誘電損失等を種々調査した。

【0022】

50

このようにして、基板またはモジュールや電子部品用として、低温焼結が可能な高周波特性とくに誘電損失の低い磁器組成物を得ることができた。この場合、フィラー粒子間のガラス部分は LnBO_3 を主とする結晶化ガラスを多く含む状態になっており、これが誘電損失を大きく低下させていると考えられる。

【0023】

目的とする温度範囲の焼成にて、磁器組成物の性能として十分なものが得られたかどうかについては、誘電率が高くなく強度（抗折力）が十分で温度変化が小さいこと等もあるが、上述のように損失が低いことを最重要目標とし、 10GHz 近傍における fQ 値（ f [GHz] $\times Q$ ）が 15000 を超えていることを判断基準とした。このようにしてさらに組成範囲の限界を明確にし、本発明を完成させた。本発明の要旨は次のとおりである。 10

【0024】

（１）ガラスに耐火酸化物のフィラーを混在させた形態の焼結磁器組成物であって、フィラーの耐火酸化物が $40\sim 75$ 質量％、残部ガラス部分の組成は、 Ln_2O_3 （ Ln はランタノイド元素）： $20\sim 75$ モル％、 B_2O_3 ： $20\sim 75$ モル％および MnO ： $0\sim 5$ モル％で、かつ $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の量が 60 モル％以上であることを特徴とする高周波部品用低誘電率磁器組成物。

【0025】

（２）ガラスに耐火酸化物のフィラーを混在させた形態の焼結磁器組成物であって、フィラーの耐火酸化物が $40\sim 75$ 質量％で、ガラス部分に相当する残部は、その組成が Ln_2O_3 （ Ln はランタノイド元素）： $20\sim 50$ モル％、 B_2O_3 ： 30 モル％を超え 75 モル％以下および MnO ： $0\sim 5$ モル％で、 $\text{Ln}_2\text{O}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$ のモル比が 1.0 未満、かつ $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の量が 60 モル％以上であることを特徴とする高周波部品用低誘電率磁器組成物。 20

【0026】

（３）ガラスに耐火酸化物のフィラーを混在させた形態の焼結磁器組成物であって、フィラーの耐火酸化物が $40\sim 75$ 質量％で、ガラス部分に相当する残部は、その組成が Ln_2O_3 （ Ln はランタノイド元素）： $30\sim 68$ モル％、 B_2O_3 ： $20\sim 45$ モル％、および MnO ： $0\sim 5$ ％で、 $\text{Ln}_2\text{O}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$ のモル比が 1.0 以上、かつ $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の量が $60\sim 90$ モル％であり、他の 10 モル％を超え 40 モル％未満には、ガラス形成成分として MO （ M はアルカリ土類金属元素）、 Al_2O_3 および SiO_2 のうちのいずれか二種以上が含有され、そのうちの一種はこれらガラス形成成分合計の 70 モル％を超えない範囲であることを特徴とする高周波部品用低誘電率磁器組成物。 30

【0027】

【発明の実施の形態】

本発明の磁器組成物は、ガラスにフィラーを混在させた形態のものであり、フィラーである耐火酸化物粒子が $40\sim 75$ 質量％で、これら粒子の間隙を埋めるガラスに相当する残部が 25 質量％を超え 60 質量％未満となっているものである。

【0028】

フィラーとする耐火酸化物は、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MgTiO_3 等があるが、緻密な磁器組成物を得るためには Al_2O_3 を用いるのが好ましい。なお原料として用いるこれら耐火酸化物には種々不純物が含まれるが、その含有量は、 5 質量％未満であれば本発明の効果には影響しない。 40

【0029】

耐火酸化物の量は、 40 質量％未満では焼成後磁器組成物の抗折強度が不十分となり、焼成時の変形も大きくなるので、基板あるいはモジュールや電子部品としての使用は不适当である。また、 75 質量％を超えると 1100°C 以下の焼成温度では十分な焼結が困難で、好ましくない。

【0030】

残部のガラスに相当する部分は、酸化物で表示される組成がモル％で、 Ln_2O_3 ： 20 50

～75%、 B_2O_3 ：20～75%および MnO ：0～5%で、かつ $Ln_2O_3 + B_2O_3 + MnO$ の量が60モル%以上であることとする。

【0031】

ここで、 Ln_2O_3 を20～75モル%とするのは、20モル%未満ではガラス相当部分に $LnBO_3$ の結晶が十分形成されず、損失の低い磁器組成物が得られないからであり、75モル%を超えると、ガラスとしての熔融温度が高くなりすぎてしまい、1100℃以下の焼成温度では十分緻密な磁器組成物が得られなくなるからである。

【0032】

Ln は前述のようにランタノイド元素を示し、特定の元素に限定する必要はなく、一種でも二種以上が混合していてもよい。元素種により最適焼成温度と誘電率が多少異なってくるが、誘電損失はいずれの元素でも大きくは変わらない。しかし特定の元素を選定できるのであれば、 La または Nd が他の元素よりも良好な結果を示す。

【0033】

B_2O_3 は20～75モル%とする。 B_2O_3 は磁器組成物の焼結温度低下に大きく寄与するとともに、 $LnBO_3$ の結晶をガラス相当部分の中に形成させ、磁器組成物の高周波損失を低減させる効果がある。このためには20モル%以上の添加が必要であるが、多く含有しすぎると焼成中の変形が大きくなるので、多くても75モル%までとする。

【0034】

なお、 Ln_2O_3 の量と B_2O_3 の量とは、モル比にて1/3から3の範囲内にあることが望ましい。これは誘電損失をより低くすることができるからで、 $LnBO_3$ の結晶が多く生成されることによると考えられる。

【0035】

MnO は添加しなくてもよいが、磁器組成物の焼成に要する温度を低下させる効果があり、必要により5モル%までの範囲で添加する。5モル%を超える添加は誘電損失の低下をきたす。添加する場合とくに好ましいのは1～2モル%である。

【0036】

ガラス相当部分の成分として、 $Ln_2O_3 + B_2O_3 + MnO$ の量が60モル%以上であることとするのは、この合計値が60モル%未満の場合、磁器組成物としたときの、高周波における損失が十分低下しないからである。

【0037】

$Ln_2O_3 + B_2O_3 + MnO$ 以外の40モル%未満の分に関する組成は、誘電損失の低減という目的に大きくは影響しないのでとくに限定はしないが、アルカリ土類金属元素の酸化物 MO （ M は Mg 、 Ca 、 Sr および Ba のうちの一種以上を示す）、 Al_2O_3 および SiO_2 のガラス形成成分が含まれていると、焼成温度を低下させる効果がある。

【0038】

フィラーである耐火酸化物粒子が40～75質量%で、これら粒子の間隙を埋めるガラスに相当する残部が25質量%を超え60質量%未満である上述の磁器組成物において、 Ag を同時焼成により内部電極とするためには、950℃以下で焼成しなければならない。このような温度で焼成したいときは、 Ln_2O_3 / B_2O_3 のモル比を1.0未満とするか、ガラス形成成分を添加する。

【0039】

Ln_2O_3 / B_2O_3 のモル比を1.0未満とする場合、ガラスに相当する部分の組成に対して、 Ln_2O_3 （ Ln はランタノイド元素）：20～50モル%、 B_2O_3 ：30モル%を超え75モル%以下および MnO ：0～5モル%で、 Ln_2O_3 / B_2O_3 のモル比が1.0未満、かつ $Ln_2O_3 + B_2O_3 + MnO$ の量が60モル%以上とするのがよい。

【0040】

各成分の作用およびその含有量の効果は前述のとおりであるが、 Ln_2O_3 / B_2O_3 のモル比を1.0未満とするのは、 B_2O_3 の含有を増すことにより、焼結温度が低下するからである。また B_2O_3 の下限値が30モル%を超えるのは、 Ln_2O_3 / B_2O_3 の

モル比が1.0未満とするためである。

【0041】

この場合も、 $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ 以外の40モル%未満の分に関する組成は、誘電損失の低減という目的に大きくは影響しないのでとくに限定はしないが、アルカリ土類金属元素の酸化物 MO 、 Al_2O_3 および SiO_2 のガラス形成用成分が多く含まれていると、さらに焼成温度を低下させる効果がある。

【0042】

$\text{Ln}_2\text{O}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$ のモル比が1.0以上の場合、950℃以下で焼成するには、 $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ 以外にガラス形成成分を含有させるのがよい。すなわち、ガラスに相当する部分の $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ の量を60～90モル%以下とし、他の10モル%を超え40モル%未満にはガラス形成成分を含有させる。ガラス形成成分には MO 、 Al_2O_3 および SiO_2 のうちの二種以上を合わせて含有させるのがよく、これらガラス形成成分全体を100モル%とすると一種が70モル%を超えないようにするのが好ましい。

10

【0043】

MO は CaO 、 MgO 、 SrO 、 BaO の一種または二種以上の混合を示し、いずれであっても目的とする効果が得られるが、焼成温度をより低くできる点で CaO を用いるのが望ましい。

【0044】

ガラス形成成分は、磁器組成物のガラス相当部分の融点を低下させ焼結温度を低下させる効果があるが、一種のみではその効果が小さく、二種以上合わせて用いるのがよい。このようにガラス形成成分を含有させて焼結温度を950℃以下に確実に低下させるためには、少なくとも10モル%を超える量とすることが望ましい。

20

【0045】

本発明の磁器組成物の焼成は、通常のガラスに耐火酸化物をフィラーとして混在させた低温焼結磁器組成物の製造方法に準じておこなえばよい。素材原料は必ずしも酸化物である必要はなく、たとえば炭酸塩や BN のように酸化物以外の化合物を用い、焼成後に酸化物の形になればよい。また各素材原料には不純物が含まれるが、その含有量は5質量%以下であれば、単一の化合物として取り扱っても効果は変わらない。

【0046】

すなわち、フィラーとする耐火酸化物は、一般的に用いられる手法にて焼結をおこない、粉碎して磁器組成物の原料粉末とする。一方、ガラス相当部分とする原料は、その各素材を混合してガラスフリットの製造と同様、1000℃以上の高温に加熱溶融し急冷して粉末とする。ただし、目的とする導体の焼成温度にてガラスの形成が可能な組成範囲であるときは、あらかじめガラスフリットにしておく必要はない。

30

【0047】

これらフィラー粉末とガラス相当部分の粉末とは、目的の磁器組成物構成となるようそれぞれ所要量秤量し、ジルコニアボールあるいはアルミナボールを用いたボールミルにより湿式混合し、混合物を乾燥後、たとえば800℃に加熱して仮焼をおこない粉碎して粉末とする。この粉末にバインダーなどを加え、混練して所要形状に成形する。たとえば、積層基板の場合、グリーンシート形状とし導電ペーストの回路を印刷後加圧積層して最終形状に成形後焼成をおこなう。

40

【0048】

焼成温度は800～1100℃とし、磁器組成物とする。焼成温度は800℃未満では焼結が十分おこなわれず、緻密性に欠け機械的強度が得られないことがある。内部導体に Cu や Au を用いる場合、導体の流失や拡散消失を引き起こさない限界として焼成温度を1100℃までとするが、 Cu を用いるときは酸化のおそれがあるので、還元性雰囲気とする必要がある。 Ag を用いる場合は、焼成温度を930℃までとするのが望ましい。

【0049】

積層焼結体の面方向の収縮のない高精度の積層基板焼成方法として拘束焼成法がある。こ

50

れはグリーンシートにより積層体を成形する際、さらにその上下面の一方または両方に、アルミナなど焼結温度のはるかに高い材料のグリーンシートを付加積層しておき、積層方向に加圧しながら焼成する方法である。本発明の磁器組成物では、上下面に付加したグリーンシートが焼結されない温度で焼成されるので、この方法を効果的に活用することができる。

【0050】

【実施例】

フィラーとしてアルミナ (Al_2O_3) 粉末を用い、ガラス相当部分には表1に示すように組成を種々変え、1300℃に加熱して溶解し、急冷してガラスフリット (粉末) とした。アルミナ粉末とガラスフリットの比率を変え、バインダーとして10質量%のPVA水溶液を添加して混練造粒し、金型を用い98MPaの圧力にて焼成後の寸法が直径15mm、高さ7.5mmの円柱状、または幅4mm、長さ36mm、厚さ3mmの短冊状となる試片を成形した。

10

【0051】

これら成形品は大気中で焼成をおこなって特性測定用試片とした。各試料はこれら成形品の一部の試片を用い、あらかじめ800～1200℃の温度範囲で試験的に焼成して、十分な緻密化に必要な温度を見出し、その温度を焼成温度として該当試料の全試片の焼成をおこなった。焼成時間はいずれも2時間である。

【0052】

焼成後の円柱状焼結体は、底面を研磨し平滑にしてから両端短絡形誘電体共振器法により比誘電率 ϵ_r および Q (または誘電損失 $\tan \delta$: $Q = 1 / \tan \delta$) を測定した。誘電損失は測定共振周波数 f_0 により変化するので、周波数に影響されず被測定材で一定の値になるとされる f_0 と Q との積の $f_0 Q$ 値で損失の大小を評価した。共振周波数の温度係数 τ_f は、25℃における共振周波数 f_0 を基準として、温度を変えたときの変化率から求めた。これらの測定結果を合わせて表1～4に示す。

20

【0053】

焼成後の短冊状試験片は、JIS-R-1601の試験法に準じて4点曲げをおこない抗折力を求めた。この測定結果も表1～4に合わせて示す。

【0054】

【表1】

30

表 1

試験番号	フイラー [Al ₂ O ₃] (質量%)	ガラス相当部分の組成 (モル%)						焼成 温度 (°C)	比誘 電率 ε _r	f Q (GHz)	共振 周波 数 f ₀ (GHz)	温度特 性 t _r (ppm /°C)	曲げ強 さ (MPa)	備考
		Ln ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MnO	左3種 計	MO	Al ₂ O ₃							
1	* 80	La: 34.8	34.8	0.4	70	Ca: 10.0	10.0	>1200 (焼結せず)	6.8	16500	10.1	-2	210	比較例
2	75	La: 34.8	34.8	0.4	70	Ca: 10.0	10.0	1100	7.1	19000	9.7	-15	190	本発明例
3	60	La: 34.8	34.8	0.4	70	Ca: 10.0	10.0	1000	7.9	21000	9.4	-28	170	"
4	50	La: 34.8	34.8	0.4	70	Ca: 10.0	10.0	900	8.9	22500	9.0	-20	150	"
5	45	La: 34.8	34.8	0.4	70	Ca: 10.0	10.0	850	9.2	23000	9.0	25	130	"
6	40	La: 34.8	34.8	0.4	70	Ca: 10.0	10.0	850	9.1	15000	9.0	60	115	比較例
7	* 35	La: 34.8	34.8	0.4	70	Ca: 10.0	10.0	800	10.1	10000	8.7	-55	170	"
8	45	La: *19.8	49.8	0.4	70	Ca: 10.0	10.0	800	10.0	16000	8.9	-40	180	本発明例
9	45	La: 24.8	49.8	0.4	75	Ca: 8.3	8.3	850	9.8	18000	8.8	-35	160	"
10	45	La: 34.8	49.8	0.4	85	Ca: 5.0	5.0	850	9.8	20000	8.7	-38	175	"
11	45	La: 44.8	49.8	0.4	95	Ca: 1.7	1.7	850	10.2	17000	7.9	28	180	"
12	45	La: 63.8	20.8	0.4	85	Ca: 5.0	5.0	1050	10.0	19000	7.8	-20	190	比較例
13	45	La: *77.0	20.0	0	97	Ca: 1.0	1.0	>1200 (焼結せず)	10.0	17000	8.7	-15	190	本発明例
14	45	La: 49.8	19.8	0.4	70	Ca: 10.0	10.0	1000	9.8	17000	8.8	-20	180	"
15	45	La: 49.8	20.8	0.4	71	Ca: 9.7	9.7	850	9.5	20000	8.8	-30	170	"
16	45	La: 49.8	24.8	0.4	75	Ca: 8.3	8.3	900	9.8	19000	8.8	-55	150	"
17	45	La: 49.8	34.8	0.4	85	Ca: 5.0	5.0	900	10.1	17000	6.8	-25	140	"
18	45	La: 49.8	44.8	0.4	95	Ca: 1.7	1.7	1100	9.8	18000	8.7	-40	140	"
19	45	La: 20.8	63.8	0.4	85	Ca: 5.0	5.0	800	9.5	17000	8.9	-34	160	"
20	45	La: 20.8	73.8	0.4	95	Ca: 1.7	1.7	850	9.8	16000	8.8	-32	170	"
21	45	La: 19.8	74.8	0.4	95	Ca: 1.7	1.7	800	9.5	15000	8.8	-30	170	"
22	45	La: 25.0	45.0	0	70	Ca: 10.0	10.0	850	9.4	16000	8.8	-28	180	"
23	45	La: 24.0	44.0	2.0	70	Ca: 10.0	10.0	800	9.4	16000	8.8	-28	180	"
24	45	La: 23.4	43.4	3.2	70	Ca: 10.0	10.0	800	9.4	16000	8.8	-28	180	"
25	45	La: 22.5	42.5	5.0	70	Ca: 10.0	10.0	800	9.4	16000	8.8	-28	180	"

* 印は本発明で定める範囲外であることを示す。

【0055】

【表2】

表 2

試験 番号	ファイラー [Al ₂ O ₃] (質量%)	ガラス相当部分の組成 (モル%)						焼成 温度 (°C)	比誘 電率 ε _r	f Q (GHz)	共振 周波 数 f ₀ (GHz)	温度特 性 t _r (ppm /°C)	曲げ 強さ (MPa)	備考
		Ln ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MnO	左3種 計	MO	Al ₂ O ₃	SiO ₂						
26	45	La: 22.3	42.3	* 5.5	70	Ca: 10.0	10.0	10.0	8.9	6000	10.1	-58	170	比較例
27	45	La: 45.0	25.0	0	70	Ca: 10.0	10.0	10.0	8.8	16000	9.8	-35	160	本発明例
28	45	La: 43.4	23.4	3.2	70	Ca: 10.0	10.0	10.0	8.5	15000	9.5	-49	170	〃
29	45	La: 42.5	22.5	5.0	70	Ca: 10.0	10.0	10.0	8.7	17000	9.7	-42	165	〃
30	45	La: 42.3	22.3	* 5.5	70	Ca: 10.0	10.0	10.0	8.4	5000	9.0	-51	150	比較例
31	45	La: 20.0	50.0	0	70	Ca: 0	15.0	15.0	8.3	15000	8.9	-42	160	本発明例
32	45	La: 20.0	50.0	0	70	Ca: 15.0	7.5	7.5	8.2	16000	8.8	-39	160	〃
33	45	La: 20.0	50.0	0	70	Ca: 15.0	0	15.0	9.8	17000	8.9	-35	150	〃
34	45	La: 20.0	50.0	0	70	Ca: 7.5	15.0	7.5	8.9	16000	8.9	-30	160	〃
35	45	La: 20.0	50.0	0	70	Ca: 0	25.0	5.0	8.5	16000	9.1	-40	170	〃
36	45	La: 20.0	50.0	0	70	Ca: 15.0	15.0	0	8.7	17000	9.3	-25	160	〃
37	45	La: 20.0	50.0	0	70	Ca: 7.5	7.5	15.0	8.9	16000	9.1	-31	150	〃
38	45	La: 35.0	35.0	0	70	Ca: 15.0	0	15.0	9.0	20000	8.9	-37	140	〃
39	45	La: 35.0	35.0	0	70	Ca: 0	15.0	15.0	9.2	19000	8.8	-35	150	〃
40	45	La: 35.0	35.0	0	70	Ca: 15.0	15.0	0	9.4	16000	8.2	-32	160	〃
41	45	La: 35.0	35.0	0	70	Ca: 20.0	0	10.0	9.1	19000	8.6	-30	170	〃
42	45	La: 35.0	35.0	0	70	Ca: 0	20.0	10.0	9.5	17000	8.4	-35	180	〃
43	45	La: 50.0	20.0	0	70	Ca: 15.0	15.0	0	9.5	15500	8.0	-25	160	〃
44	45	La: 50.0	20.0	0	70	Ca: 15.0	0	15.0	9.4	16000	8.1	-20	140	〃
45	45	La: 50.0	20.0	0	70	Ca: 0	15.0	15.0	9.6	17000	8.0	-15	160	〃
46	45	La: 50.0	20.0	0	70	Ca: 20.0	0	10.0	9.8	16000	7.9	-22	140	〃
47	45	La: 50.0	20.0	0	70	Ca: 0	30.0	0	9.7	15000	7.9	-30	120	〃
48	45	La: 50.0	20.0	0	70	Ca: 5.0	5.0	20.0	9.8	16000	7.9	-28	140	〃
49	45	La: 20.0	50.0	0	70	Mg: 15.0	0	15.0	9.6	16000	7.8	-32	150	〃
50	45	La: 35.0	35.0	0	70	Mg: 15.0	0	15.0	9.0	18000	7.6	-39	150	〃

* 印は本発明で定める範囲外であることを示す。

【0056】

【表3】

表 3

試験 番号	フィラー [Al ₂ O ₃] (質量%)	ガラス相当部分の組成 (モル%)						焼成 温度 (°C)	比誘 電率 ε _r	f Q (GHz)	共振 周波 数f ₀ (GHz)	温度特 性τ _r (ppm /°C)	曲げ 強さ (MPa)	備考	
		左3種 合計			MO	Al ₂ O ₃	SiO ₂								
		Ln ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MnO											
51	45	La: 50.0	20.0	0	70	Mg: 15.0	0	15.0	950	9.4	17000	8.0	160	本発明例	
52	45	La: 20.0	50.0	0	70	Sr: 15.0	0	15.0	900	9.8	16000	8.5	150	〃	
53	45	La: 35.0	35.0	0	70	Sr: 15.0	0	15.0	950	9.5	17000	8.4	150	〃	
54	45	La: 50.0	20.0	0	70	Sr: 15.0	0	15.0	1050	9.7	16000	8.2	160	〃	
55	45	La: 20.0	50.0	0	70	Ba: 15.0	0	15.0	950	10.9	15000	8.2	150	〃	
56	45	La: 35.0	35.0	0	70	Ba: 15.0	0	15.0	1000	10.6	16000	8.1	160	〃	
57	45	La: 50.0	20.0	0	70	Ba: 20.0	0	15.0	1050	10.5	15000	8.2	150	〃	
58	45	Nd:*19.8	49.8	0.4	70	Ca: 10.0	10.0	10.0	900	9.1	6000	7.9	170	比較例	
59	45	Nd: 24.8	49.8	0.4	75	Ca: 8.3	8.3	8.3	850	9.9	15000	8.1	170	本発明例	
60	45	Nd: 34.8	49.8	0.4	85	Ca: 5.0	0	10.0	850	9.1	16000	7.8	140	〃	
61	45	Nd: 34.8	34.8	0.4	70	Ca: 10.0	10.0	10.0	900	9.3	19000	8.9	150	〃	
62	45	Nd: 63.8	20.8	0.4	85	Ca: 5.0	0	10.00	1050	9.4	17000	8.6	140	〃	
63	45	Nd:*77.0	20.0	0	95	Ca: 1.7	0	3.3	>1200 (焼結せず)						比較例
64	45	Nd: 49.8	19.8	0.4	70	Ca: 10.0	10.0	10.0	1100	10.7	16000	7.5	150	本発明例	
65	45	Nd: 49.8	24.8	0.4	75	Ca: 8.3	8.3	8.3	1100	12.1	15000	7.2	140	〃	
66	45	Nd: 49.8	34.8	0.4	85	Ca: 5.0	0	10.0	950	10.2	15000	8.2	140	〃	
67	45	Nd: 49.8	44.8	0.4	95	Ca: 1.7	0	3.3	1100	7.2	15000	10.6	110	〃	
68	45	Nd: 20.8	63.8	0.4	85	Ca: 5.0	0	10.0	900	10.0	16000	7.2	140	〃	
69	45	Nd: 20.8	73.8	0.4	95	Ca: 1.7	0	3.3	850	10.8	15000	7.1	140	〃	
70	45	Ce: 24.8	49.8	0.4	75	Ca: 8.3	8.3	8.3	850	10.2	15000	7.9	160	〃	
71	45	Ce: 34.8	49.8	0.4	85	Ca: 5.0	0	10.0	850	9.8	16000	8.0	140	〃	
72	45	Ce: 44.8	49.8	0.4	95	Ca: 1.7	0	3.3	900	9.5	15000	7.6	140	〃	
73	45	Ce: 34.8	34.8	0.4	70	Ca: 15.0	10.0	10.0	800	9.5	16000	7.6	170	〃	
74	45	Ce: 63.8	20.8	0.4	85	Ca: 5.0	0	10.0	1000	9.5	16000	8.5	140	〃	
75	45	Ce:*77.0	20.0	0	95	Ca: 1.7	0	3.3	>1200 (焼結せず)						比較例

* 印は本発明で定める範囲外であることを示す。

【0057】

【表4】

表 4

試験番号	フィラー [Al ₂ O ₃] (質量%)	ガラス相当部分の組成 (モル%)					焼成 温度 (°C)	比誘 電率 ϵ_r	f Q (GHz)	共振 周波 数 f ₀ (GHz)	温度特 性 t _f (ppm /°C)	曲げ 強さ (MPa)	備考
		Ln ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MnO	左3種 計	MO	Al ₂ O ₃	SiO ₂					
76	45	Sm: 24.8	49.8	0.4	75	Ca: 8.3	8.3	8.4	15000	8.2	-27	160	本発明例
77	45	Sm: 34.8	49.8	0.4	85	Ca: 5.0	0	10.0	16000	8.1	-25	140	"
78	45	Sm: 44.8	49.8	0.4	95	Ca: 1.7	0	3.3	17000	8.0	-28	150	"
79	45	Sm: 34.8	34.8	0.4	70	Ca: 10.0	10.0	10.0	16000	7.9	-30	170	"
80	45	Sm: 63.8	20.8	0.4	85	Ca: 5.0	0	10.0	15000	8.2	-30	140	"
81	45	Sm: 73.8	20.8	0.4	95	Ca: 1.7	0	3.3	15000	10.5	-20	110	"
82	45	Sm: 34.8	34.8	0.4	70	Ca: 10.0	10.0	10.0	17000	9.0	-25	170	"
83	45	Pr: 34.8	34.8	0.4	70	Ca: 10.0	10.0	10.0	16000	8.5	-29	160	"
84	45	Eu: 34.8	34.8	0.4	70	Ca: 10.0	10.0	10.0	15000	8.4	-18	170	"
85	45	Dy: 34.8	34.8	0.4	70	Ca: 10.0	10.0	10.0	15000	8.0	-17	170	"
86	45	La: 27.5	27.5	0	* 55	Ca: 20.0	5.0	20.0	5500	7.9	-62	160	比較例
87	45	La: 30.0	30.0	0	60	Ca: 15.0	5.0	20.0	16000	7.8	-41	160	本発明例
88	45	La: 30.0	30.0	0	60	Ca: 10.0	10.0	20.0	17000	7.9	-35	170	"
89	45	La: 30.0	30.0	0	60	Ca: 20.0	10.0	10.0	16000	8.1	-31	170	"
90	45	La: 30.0	30.0	0	60	Ca: 15.0	20.0	5.0	19000	7.9	-33	180	"
91	45	La: 30.0	30.0	0	60	Ca: 5.0	15.0	20.0	18000	8.2	-35	170	"

* 印は本発明で定める範囲外であることを示す。

【0058】

表1～4に示す結果からわかるように、本発明で定める組成の磁器組成物はf Q値がいずれも15000 (GHz)以上あり、高周波用として損失の小さいものであることがわかる。これは、フィラーとともに用いるガラス相当部分のLn₂O₃の含有の効果が大きく作用していると考えられる。Ln₂O₃の含有量は少ない場合、表1の試番8や表3の試番58、または表4の試番86に示されるようにf Q値が低い。またMnOの含有量が多

すぎると、表 2 の試番 26 あるいは試番 30 のようにやはり fQ 値が高くない。しかし、 Ln_2O_3 の含有量を多くしすぎると、表 1 試番 13、表 3 試番 63、および表 3 試番 75 に見られるように焼結温度が高くなってしまう。

【0059】

【発明の効果】

本発明の磁器組成物は、比誘電率が低く高周波帯域における損失が小さく、温度依存性が小さい。また低い焼成温度でその特性を得ることができ、内部導体や電極として比抵抗の低い Ag を使用することができる。このように、すぐれた高周波性能と相俟って、電子回路の高周波化、小型化、高密度化のための基板用等の用途に好適である。